

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-64307

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H01L 27/108  
21/8242  
C01G 35/00  
H01L 21/316  
27/04

識別記号

F I  
H01L 27/10 651  
C01G 35/00 B  
H01L 21/316 P  
27/04 C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-220010

(22)出願日 平成7年(1995)8月29日

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 松井 裕一  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 鳥居 和功  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(72)発明者 糸賀 敏彦  
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地  
株式会社日立製作所中央研究所内  
(74)代理人 弁理士 小川 勝男

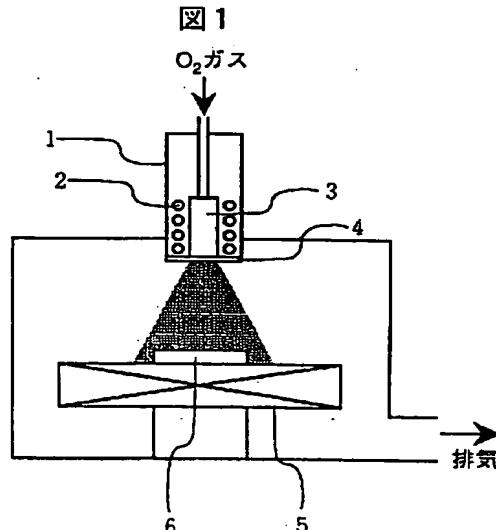
最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化物薄膜の熱処理方法

(57)【要約】

【構成】R F無電極放電によって電気的に中性な酸素ラジカルを発生せしめるラジカル源1を備え、放電管3内に酸素を導入してR Fコイル2に高周波電力を印加することにより放電管内の酸素に放電を起こさせ、プラズマ放電を起こしたガス分子を放電管の内壁に衝突させ、解離させて活性な原子状酸素となし、アルミナ製アバーチャプレート4の小さな穴から真空チャンバ内に放出し、昇温されたT a<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜6に照射する。

【効果】従来の酸素プラズマ熱処理法等に比べて、低リーグ電流化でき、キャバシタ形成後の熱工程を通してリーグ電流の増大が少ないT a<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成できる。



1 . . . 酸素ラジカル源  
2 . . . RFコイル  
3 . . . 放電管  
4 . . . アバーチャプレート  
5 . . . 試料台  
6 . . . 試料

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】タンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で熱処理する方法であって、熱処理は原子状酸素を前記タンタル酸化膜に照射することによって行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項2】タンタル酸化膜を酸化性雰囲気中で熱処理する方法であって、熱処理はRF無電極放電によって発生した原子状酸素を前記タンタル酸化膜に照射することによって行われることを特徴とする酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項3】請求項1において、前記熱処理の雰囲気中に含まれるイオン状酸素の濃度が、前記原子状酸素に対して10%以下である酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項4】請求項1において、前記熱処理の雰囲気中に含まれる原子状酸素の中で、750nm以上の発光波長をもつものが90%以上含まれている酸化物薄膜の熱処理方法。

【請求項5】請求項1において、前記熱処理は300℃以上700℃以下の温度で行われる酸化物薄膜の熱処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化物薄膜の熱処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体記憶装置の容量絶縁膜として、高誘電率絶縁膜であるTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（五酸化タンタル）を用いることが検討されている。その場合、立体的な構造の電極上に形成することを目的としているため、タンタルの有機化合物（例えばペンタエトキシタンタル）を原料とした化学的気相成長法が用いられる。しかし、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が形成された時点では酸素欠損や原料から混入する不純物炭素が多く、リーク電流が極めて大きいため、形成後の熱処理が必須である。

【0003】酸素欠損の修復や不純物炭素の除去のためには、通常700℃以上の酸素雰囲気中の熱処理が必要である。しかし700℃以上ではTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が結晶化し、結晶粒界によるリーク電流の増大が生じてしまう。そこで、低温（700℃以下）でも効果的に酸素欠損を修復するために、活性酸素雰囲気中の熱処理方法が検討された。例えば、プラズマによってあらかじめ酸素分子をオゾンに励起して熱処理室に輸送し、それを処理室内で低圧水銀ランプで励起して酸素ラジカルを生成させて熱処理する方法が考案された（UVオゾン熱処理法）。

【0004】これらの公知例として、特開平2-283022号公報や、「テクニカルダイジェストオブシンポジウムオンブイエルエスアイテクノロジー（Technical Digest of Symposium on VLSI Technology）, p. 25 (1989)」が挙げられる。また、酸素をプラズマで活性化し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜をプラズマ中に曝しながら熱処理

する方法（酸素プラズマ熱処理法）として、特開平4-199828号公報や、「エクステンディッドアブストラクツオブコンファレンスオンソリッドステイドバイスイズアンドマテリアルズ（Extended Abstracts of Conference on Solid State Devices and Materials）, p. 862 (1993)」が挙げられる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】UVオゾン熱処理法の代表的な装置例を図2に示す。プラズマ発生器7によつてあらかじめ酸素分子をオゾンに励起して熱処理室に輸送し、それを処理室内で低圧水銀ランプ8で励起して酸素ラジカルを生成させて熱処理する方法である。酸素欠損を十分に修復するためには熱処理温度を高温化する必要があるが、オゾンは300℃以上では容易に酸素分子に解離してしまうため、この方法では熱処理時の基板温度を300℃以上に高温化すると酸素欠損修復効果が小さくなる。そのため、より高温での熱処理が可能となる方法が必要である。

【0006】次に酸素プラズマ熱処理法の代表的な装置例を図3に示す。酸素をプラズマ発生器7で活性化し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜をプラズマ中に曝しながら熱処理する方法である。この方法ならば、酸素ラジカルを基板表面で常に生成し続けることができるため、基板温度を300℃以上に高温化しても酸素欠損修復効果がある。しかし、プラズマによって酸素イオンも生成されるため、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜がイオン損傷を受け、新たなリーク電流の要因が生じてしまう。そのため、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜に損傷を与えることなく酸素欠損を修復し、リーク電流を効果的に低減できる熱処理方法が求められていた。

【0007】さらに我々の検討によって、酸素プラズマ熱処理を施してキャバシタを形成した後、450℃の熱工程を通すとキャバシタのリーク電流が増大することがわかった。前述したようにTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中には原料から混入する不純物炭素が数%～数十%程度混入しており、450℃程度の熱工程でも容易に結合が切断されてリーク電流の原因となる欠陥を生じさせるためである。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を半導体記憶素子の容量絶縁膜として採用する場合、配線工程を考慮すると450℃以上の耐熱性が必要となる。そこで、450℃程度でも切断されない強い炭素結合を形成でき、キャバシタ形成後の熱工程でもリーク電流を増大させることのない熱処理方法が求められていた。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の二つの課題を解決するために、酸素ラジカル熱処理法を考案した。これは、RF無電極放電によって電気的に中性な原子状酸素（酸素ラジカル）を発生させ、昇温されたTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜に照射する方法である。この熱処理方法を用いることによって、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜にイオン損傷を生成させることなく酸素欠損を修復することができる。また炭素に対する酸化力

が強いため、 $Ta_2O_5$ 膜中の炭素を700°C以下の温度でも酸化除去でき、膜中に残った炭素も容易に切断されない結合状態となる。そのため、キャバシタ形成後の450°C程度の熱工程を通してリーケ電流の増大が少ない $Ta_2O_5$ 膜が形成できる。

## 【0009】

【作用】イオン損傷を生じさせることなく酸素欠損を修復でき、加えて膜中の不純物炭素を700°C以下の低温でも十分に除去または強い結合を実現できる。

## 【0010】

【実施例】本発明を実施するための熱処理装置を図1に示す。基板加熱ヒータを備えた試料台5と、酸素ガスを導入するラインを備えている。酸素の流量はマスフローコントローラによって制御する。排気系として、ターボモレキュラポンプとロータリポンプを備えており、10<sup>-8</sup>Torrまで排気できる。また、RF無電極放電によって電気的に中性な酸素ラジカルを発生できるラジカル源1を備えている。放電管3内に酸素を導入してRFコイル2に13.56MHzの高周波電力を印加することにより放電管内の酸素に放電を起こさせる。プラズマ放電を起こしたガス分子は放電管の内壁との衝突によって解離して活性な原子状酸素(酸素ラジカル)となり、アルミナ製アーバーチャプレート4の小さな穴(0.5mm)から真空チャンバ内に放出され、試料6に照射される。

【0011】酸素ラジカル源から発生する活性種を同定するために、プラズマ分光分析を行った。分光器は高感度マルチチャネル分光測定装置を用いた。分光分析の際にはラジカルビーム源が覗き窓の正面にくるように配置を変え、覗き窓越しに検出器をおき、光ファイバで分光器まで光を導くという配置を用いて測定した。

【0012】測定結果を図4に示す。波長394.7nm, 436.9nm, 532.9nm, 615.8nm, 645.7nm, 700.2nm, 725.5nm, 777.5nmが酸素ラジカルによる発光である。それと比較して、酸素イオンによる発光である波長525.1nm, 559.7nm, 597.3nmのピークは非常に小さく、少なくとも酸素ラジカルに対する濃度は0.1%以下であった。ここで、最も大きいピークである777.5nmの発光は、3p<sup>5</sup>P(主量子数=3, 5重項P)から3s<sup>2</sup>S<sup>0</sup>(主量子数=3, 5重項S)への遷移による発光に対応しており、基底状態から約11eV励起された酸素ラジカルである。この発光を持つ酸素ラジカルが、 $Ta_2O_5$ 膜の不純物炭素除去および酸素欠損修復に大きな効果を發揮する。原子状酸素の中で、750nm以上の発光をもつものが90%以上であった。

【0013】本発明による熱処理方法の効果を立証するために用いた試料の、作製手順を説明する。試料構造を図5に示す。Si基板9はn型で0.01Ωcm程度の低抵抗のものを用いた。まず、1/20に希釈したHF溶液中に2分間浸し、水切れすることを確認した後、水

洗、乾燥させた。その後、下部電極10として、原料ガスとしてSiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>を用い、P(リン)を1cm<sup>3</sup>当たり4×10<sup>20</sup>個ドーピングしたSi膜をCVD法によって200nm形成し、N<sub>2</sub>雰囲気中で800°C、10分の多結晶化を行った。さらにNH<sub>3</sub>雰囲気中で800°C、1分の窒化を行い、多結晶化Si表面の約2nmをSi窒化膜11に変えた。これは、 $Ta_2O_5$ 膜形成中および形成後の熱処理によって下部電極が酸化し、容量が低下するのを抑制するためである。その後、 $Ta_2O_5$ 膜12を化学的気相成長法で形成した。ペンタエトキシタンタル(原料容器を125°Cに加熱、キャリアガスはN<sub>2</sub>:500sccm)と酸素(600sccm)を原料とし、成膜室圧力0.2Torr、基板温度420°Cで膜厚8nm形成した。

【0014】その後、本発明による熱処理と、比較のために従来例の熱処理を施し、電気的特性の評価のために上部電極を形成した。上部電極はTiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を原料とするCVD法によってTiN膜13を50nm形成し、公知のリソグラフィー/エッチング法によって100μm角に加工した。

【0015】本発明によって熱処理を行った $Ta_2O_5$ 膜の電圧-電流密度特性を、他の熱処理方法と比較して図6に示す。UVオゾン熱処理条件は基板温度280°C、圧力は常圧とした。酸素プラズマ熱処理条件は、基板温度400°C、圧力1.0Torr、RF周波数13.56MHzとした。酸素ラジカル熱処理の条件は、基板温度400°C、圧力10<sup>-6</sup>Torr、RF周波数13.56MHzとした。いずれの場合も、熱処理時間は10分に統一した。SiO<sub>2</sub>換算膜厚はいずれも2.5nmであった。

【0016】図6からわかるように、本発明による酸素ラジカル熱処理法は、他の熱処理法に比べて $Ta_2O_5$ 膜のリーケ電流密度の低減効果が大きいことがわかる。UVオゾン熱処理法よりリーケ電流低減効果が大きいのは、熱処理温度を高温化できるためである。また、酸素プラズマ熱処理法よりリーケ電流低減効果が大きいのは、酸素イオンによる損傷を受けないためである。

【0017】酸素ラジカルに対する酸素イオンの濃度は、少なければ少ないほどイオン損傷の影響が小さく、リーケ電流低減の効果がある。図7に示すように、DRAM動作に必要とされる1.25Vの耐圧を持つためにはイオン状の酸素濃度は10%以下にする必要がある。イオン状酸素濃度を1%以下に抑えると、0.1Vの耐圧余裕を持つことができ、さらに望ましくは0.1%以下に抑えると、0.2Vの耐圧余裕を持つことができる。

【0018】次に、キャバシタ形成後に窒素雰囲気中で450°C、90分の熱工程を通して、再び電圧-電流密度特性を評価した。結果を図8に示す。酸素プラズマ熱処理を施したもののは、450°Cの熱工程によってリーケ電流が大きく増大してしまうのに対し、酸素ラジカル熱

処理を施したものはリーク電流の増大が小さい。酸素ラジカルは炭素に対する酸化力が強いため、 $Ta_2O_5$ 膜中の炭素を酸化除去でき、膜中に残った炭素も容易に切断されない結合状態となつたためである。そのため、キャパシタ形成後の450°Cの熱処理によつてもリーク電流の増大が少ない $Ta_2O_5$ 膜が形成できた。

【0019】それぞれ酸素プラズマおよび酸素ラジカル熱処理を施した $Ta_2O_5$ 膜中炭素の昇温脱離分析結果を図9に示す。比較のために熱処理を施していない(as-depo)  $Ta_2O_5$ 膜の測定結果も示してある。as-depoの場合、100°Cから700°Cの広い範囲で $CH_4$ 、 $CO$ の脱離が観測されており、 $CO$ に比べると $CH_4$ の脱離が多い。酸素プラズマ熱処理を施したもののは、100°Cから400°Cの間で脱離し、 $CH_4$ に比べて $CO$ の脱離が増加する。これは $Ta_2O_5$ 膜中の炭素が酸素プラズマによって弱い酸素結合をし、容易に脱離しやすくなつたためである。この脱離する炭素が、キャパシタ形成後の熱工程によってリーク電流を増大させる原因である。酸素ラジカル熱処理を施したものは、酸素プラズマ熱処理に比べて $CO$ の脱離が少なく、 $CH_4$ の脱離は観測されない。これは、前述したように酸素ラジカルは炭素に対する酸化力が強いため、 $Ta_2O_5$ 膜中の炭素を十分に酸化除去できたためである。また、膜中に残存している炭素も容易に切断されない強い結合状態となるため、700°C以下では脱離しにくくなつたものと考えられる。

【0020】ここで、酸素ラジカル熱処理法のシーケンスについて付け加えておく。所定時間の熱処理終了後、200°C程度まで降温してから酸素ラジカル照射を停止する方法と、酸素ラジカル照射を停止してから降温を開始する方法がある。前者の場合、 $Ta_2O_5$ 膜中に残存する不純物炭素がさらに酸化されるため、キャパシタ形成後の熱工程によって炭素の脱離があり、リーク電流密度が若干増加する。実施例ではこの手順で酸素ラジカル熱処理を行つてゐる。後者の方法を用いれば $Ta_2O_5$ 膜中の炭素が酸化されずに閉じ込められるため熱工程による劣化は無くなる。しかし、高温で真空中（又は酸素分子中）に放置されることになり、 $Ta_2O_5$ 膜中の酸素の脱離等が生じるため、初期特性が前者の方法によるものに比べて劣る。結果的にはキャパシタ形成後の熱工程後の電気的特性に大差は無く、どちらの方法を用いるかは設計事項である。

【0021】酸素ラジカル熱処理温度は300°C以上で効果があり、高温化するほど酸素欠損修復効果および不純物炭素除去効果が大きくなつて、低リークかつ熱工程による劣化が少ない $Ta_2O_5$ 膜が得られる。しかし、700°C以上では $Ta_2O_5$ 膜が結晶化し、結晶粒界からのリーク電流増大が生じてしまうため、熱処理温度は700°C以下に限定される。また、高温になると基板のシリコンと $Ta_2O_5$ の界面でのシリコン酸化膜の成長が著し

くなり容量が低下してしまうため、熱処理温度は600°C以下が望ましい。また、キャパシタ形成後の熱工程の許容温度は700°C以下であり、可能ならば550°C以下が望ましい。

【0022】酸素ラジカル熱処理時間については、長時間行うほど酸素欠損修復効果および不純物炭素除去効果が大きくなつて、低リークかつ熱工程による劣化が少ない $Ta_2O_5$ 膜が得られる。しかし、30分以上になると基板のシリコンと $Ta_2O_5$ の界面でのシリコン酸化膜の成長が著しくなり容量が低下してしまうため、熱処理温度は30分以下に限定され、可能ならば10分以下が望ましい。

【0023】実施例で、 $Ta_2O_5$ 膜の堆積法としてペンタエトキシシランタルを原料とした化学的気相成長法を用いたが、Taの原料は $Ta(OCH_3)_5$ 、 $Ta(N(CH_3)_2)_5$ などの他のTa有機物ソースを用いて形成した $Ta_2O_5$ 膜でも効果が確認された。

【0024】ここではキャパシタの下部電極として多結晶シリコンを用いたが、それに代わって金属材料、例えば、WやPtを用いても同様の効果が得られた。

【0025】上部電極についてもTiN以外にPtやWを用いることができる。形成方法についてもCVDに限つたものではなく、スパッタ法を用いてもよい。

【0026】さらに、本発明による酸素ラジカル熱処理法を用いてダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ(DRAM)を作製した。メモリセルの断面図を図10に示す。ここで、容量素子 $SiO_2$ 換算膜厚2.5nm( $Ta_2O_5$ 膜厚8nm)で耐圧1.25V(判定電流密度 $10^{-8} A/cm^2$ )を満足しており、さらにDRAMとしての動作が確認された。下部電極構造として、ここでは厚膜型を用いたが、円筒型やフィン型を用いても同様の効果が得られる。

【0027】本発明によって形成された容量素子は、通信用LSIなどで大容量を必要とするコンデンサ部分にも適用できる。

【0028】さらに、容量素子としてだけでなく、 $MoS$ のゲート酸化膜の形成工程に適用しても、従来方法よりも高い絶縁耐圧を有する酸化膜が得られる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、UVオゾン熱処理法や酸素プラズマ熱処理法に比べてリーク電流が小さく、キャパシタ形成後の450°Cの熱工程を通してもリーク電流の増大が少ない $Ta_2O_5$ 膜を作製することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素ラジカル熱処理装置の実施例の説明図。

【図2】従来技術による熱処理装置のUVオゾン熱処理法の説明図。

【図3】従来技術による熱処理装置の酸素プラズマ熱処理法の説明図。

【図 4】酸素ラジカルの発光スペクトル特性図。

【図 5】電気的特性評価に用いた試料構造の説明図。

【図 6】ラジカル熱処理後の電圧-電流密度特性を従来方法と比較して示す特性図。

【図 7】耐圧のイオン状酸素濃度依存性の特性図。

【図 8】熱工程前後の電圧-電流密度特性図。

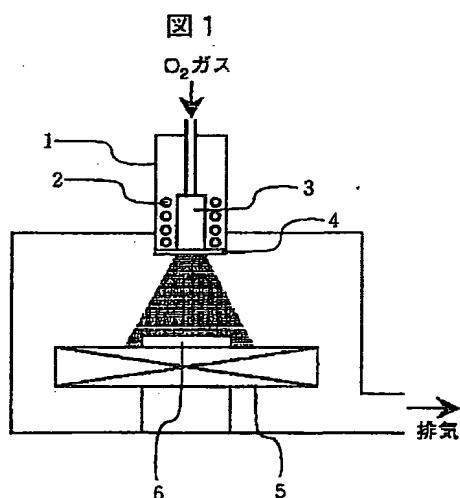
【図 9】昇温脱離分析結果の特性図。

【図 10】酸素ラジカル熱処理用いて作製したDRAMの要部の断面図。

【符号の説明】

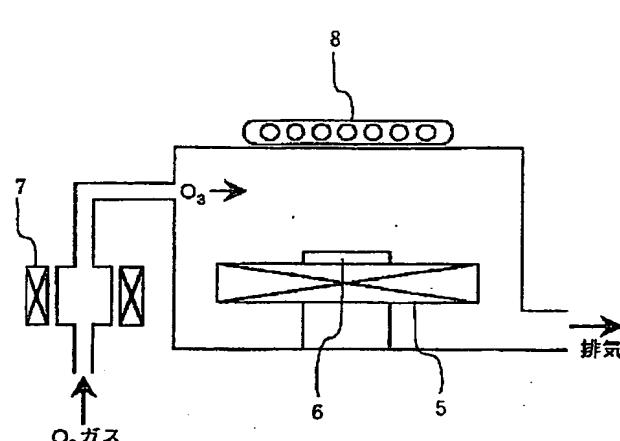
1 … 酸素ラジカル源、2 … RFコイル、3 … 放電管、4 … アバーチャブレート、5 … 試料台、6 … 試料。

【図 1】



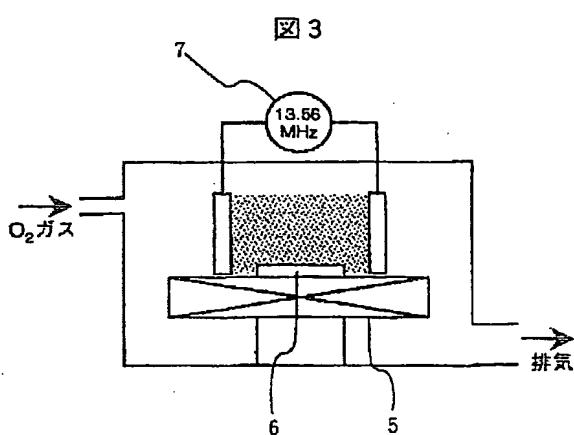
1 … 酸素ラジカル源  
2 … RFコイル  
3 … 放電管  
4 … アバーチャブレート  
5 … 試料台  
6 … 試料

【図 2】



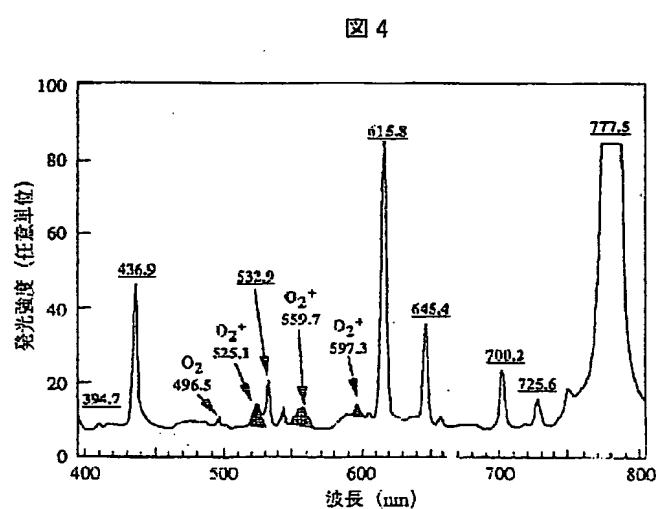
5 … 試料台  
6 … 試料  
7 … プラズマ発生器  
8 … 低圧水銀ランプ

【図 3】



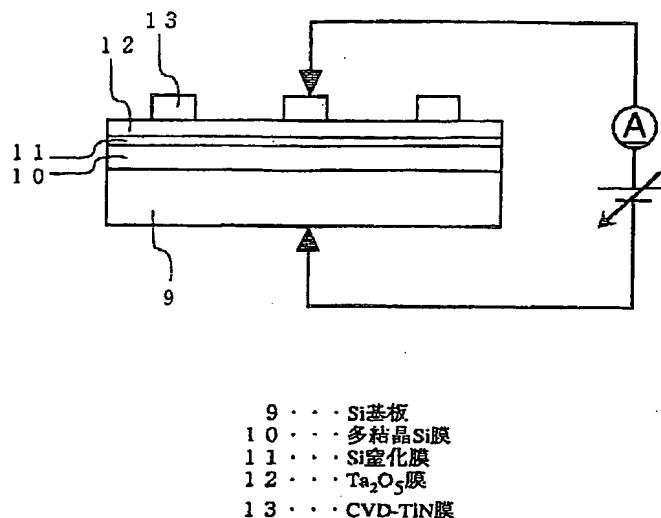
5 … 試料台  
6 … 試料  
7 … プラズマ発生器

【図 4】



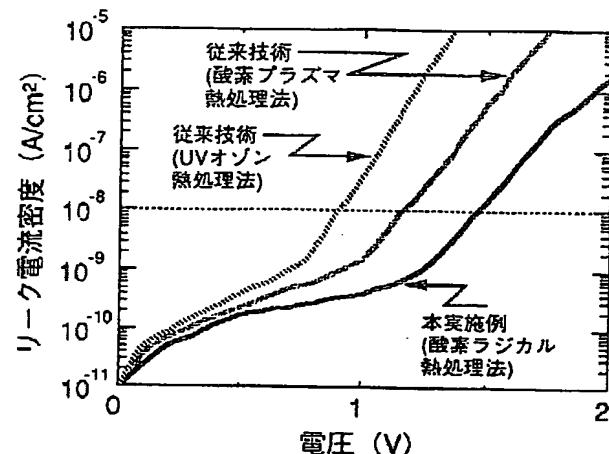
【図 5】

図 5



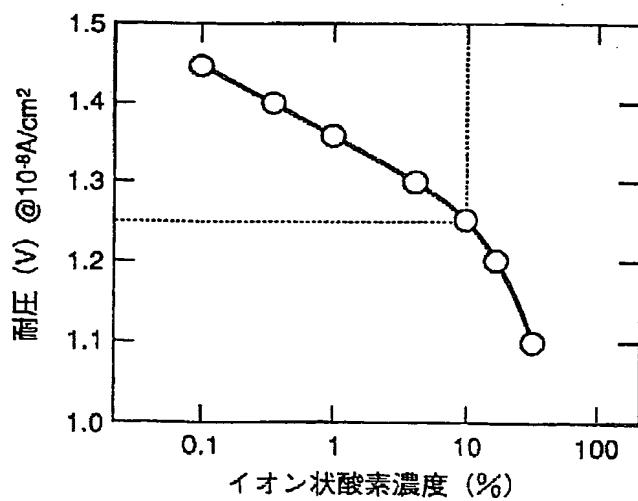
【図 6】

図 6



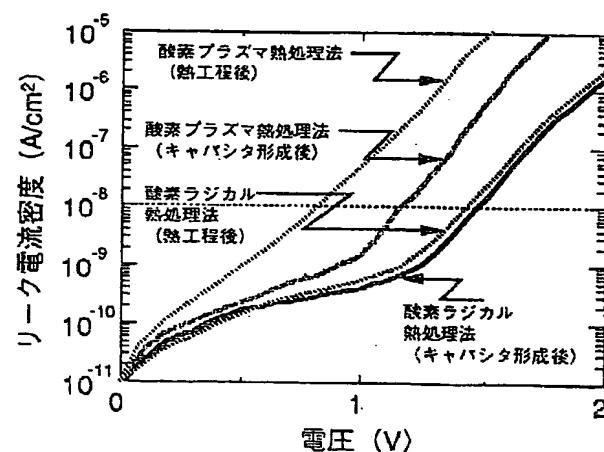
【図 7】

図 7



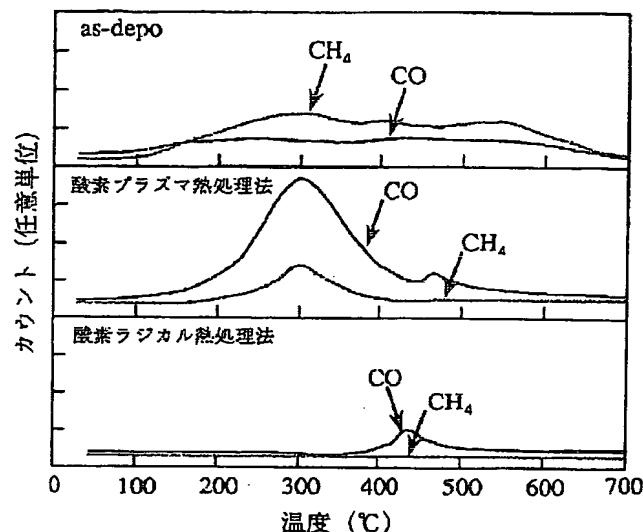
【図 8】

図 8



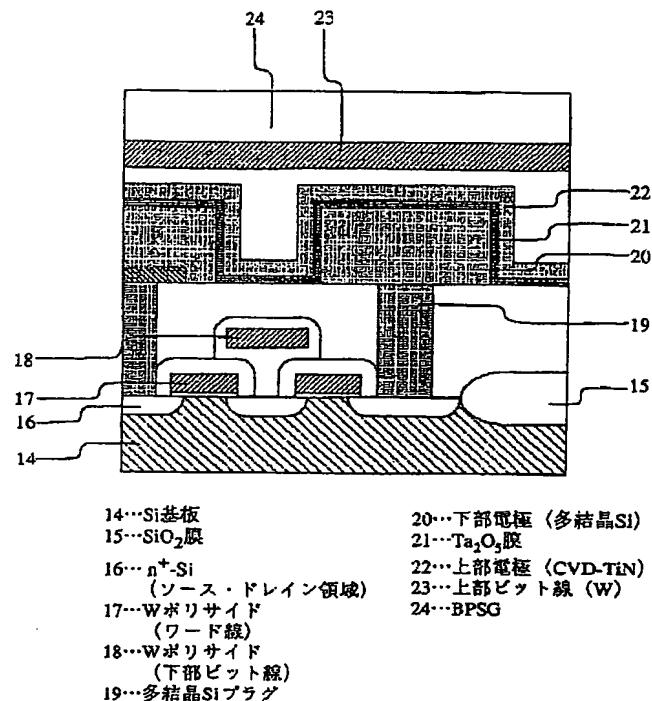
【図9】

図9



【図10】

図10



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 21/822

識別記号 庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

(72)発明者 飯島 晋平

東京都小平市上水本町5丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内

(72)発明者 大路 譲

東京都小平市上水本町5丁目20番1号 株式会社日立製作所半導体事業部内